

¹³C-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN SUBSTITUIERTEN CYCLOALKENEN

I. TRIMETHYLSILYLENOLEETHER

E. FRIEDRICH, H.-O. KALINOWSKI und W. LUTZ*

Institut für Organische Chemie der Justus Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen, West Germany

(Received in Germany 30 April 1979)

Zusammenfassung—Es werden die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten von cyclischen Silylenolethern **1a-i** im Hinblick auf Elektronenverteilung im Doppelbindungssystem, Konformation des Trimethylsilyloxyrestes sowie Konfiguration der Doppelbindung bei grösseren Ringen diskutiert.

Abstract—The ¹³C-NMR spectra of the cyclic silylenolethers **1a-i** are discussed with regard to the electron density within the carbon ring skeleton, conformation of the trimethylsilyloxy substituent and configuration of the double bond in higher membered ringsystems.

O-silylierte Enolate des Typs **1** haben in den letzten Jahren eine beträchtliche Bedeutung in der präparativen Organischen Chemie gewonnen.¹ Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die sensibilisierte Photooxygenierung^{2,3} von cyclischen Silylenolethern (**1**, R₁, R₂ = -(CH₂)_{n-2}) interessierten wir uns für die ¹³C-NMR-Spektren dieser Verbindungsklasse unter folgenden Gesichtspunkten:

I. Identifizierung und Charakterisierung (¹³C-spektroskopische Daten dieser Verbindungsklasse liegen mit Ausnahme des 1-Trimethylsilyloxycyclohexens⁴ nicht vor).

II. Identifizierung der E/Z-Isomeren, die bei den grösseren Ringen (n ≥ 10) auftreten.

III. Elektronische Verhältnisse der Silylenolethergruppierung gemäss der Formulierung:

Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der cyclischen Silylenolether (n = 4–12), die nach bekannten Präparationsvorschriften hergestellt wurden,^{3,5} sind in

Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zuordnung der olefinischen C-Atome bereitet naturgemäss keine Schwierigkeiten, ebenso dürfte die Zuordnung der zur Doppelbindung α-ständigen CH₂-Gruppen gesichert sein, wenn man ihre relative Lage zur Silyloxygruppe hierbei berücksichtigt. Die Zuordnung der restlichen CH₂-Gruppen ist zumindest bei den grösseren Ringen (n ≥ 7) nicht gesichert. Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass man bei den grossen Ringen (n ≥ 10) anhand der ¹³C-Daten eindeutig zwischen den E- und Z-Isomeren unterscheiden kann.

Die Zuordnung von E- und Z-Konfiguration lässt sich aus der Tendenz der Signallagen der olefinischen C-Atome und α-CH₂-Gruppen für die gesamte Reihe der cyclischen Silylenolether (n = 4–12), wie sie in Abb. 1 dargestellt ist, ableiten. Im E-Isomeren beträgt die Differenz der chemischen Verschiebungen der sp²-C-Atome ca. 43 ppm, während sie im Z-Isomeren nur ca. 38 ppm ausmacht, wobei auffällig ist, dass hierbei das C₁-Atom zu hohem Feld (ca. 2 ppm), das C₂-Atom zu

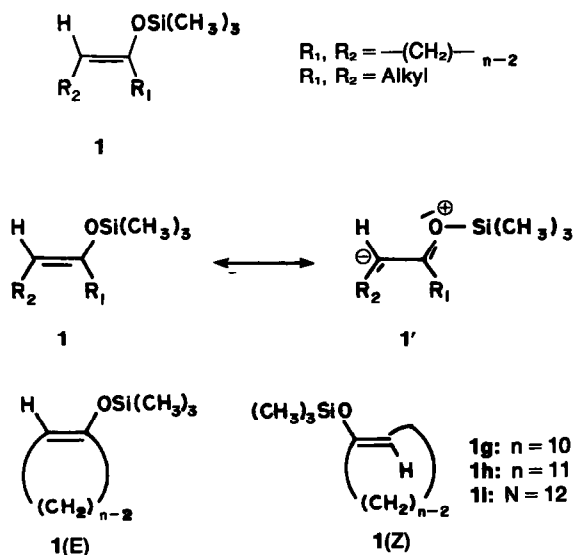
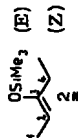


Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Daten der 1-Trimethylsilyloxyalkene 1

		(chemische Verschiebung)												
		δ (ppm)												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	OSiMe ₃
1^a	n = 4	148.48	102.15	20.01	34.39									0.10
1^b	5	155.26	101.39	29.08	21.57	33.89								0.00
2	6	150.61	103.27	24.16	23.50	22.79	30.31							0.43
3	7	156.42	107.46	31.94	28.25	25.60	25.60	35.90						0.35
4	8	153.19	104.63	28.05	26.80	25.87	31.25	25.65	31.39					0.47
5	9	152.77	106.47	27.76	25.82	25.82	25.82	25.37	24.74	30.72				0.52
6	10 (E)	151.16	107.06	28.15	26.72	26.39	25.60	24.87	21.05	21.05	28.95			0.54
	(Z)	149.67	110.79	27.39							37.56			
7	11 (E)	151.01	108.72	28.54								30.38		
	(Z)	149.70	110.79	27.17	26.93	26.93	26.69	26.55	26.45	25.77	24.36	37.94		0.25
8	12 (E)	151.64	108.22	27.76	25.00	25.00	24.76	24.56	24.32	24.32	22.72	22.58	28.35	0.54
	(Z)	149.41	111.13	26.75	26.55	26.45	26.11	26.11	25.18	24.98	24.98	23.89	36.34	0.58
	OSiMe ₃ (E)		99.50	153.56	24.45									0.72
	(Z)		100.66	152.79	29.93									0.72

OSiMe₃

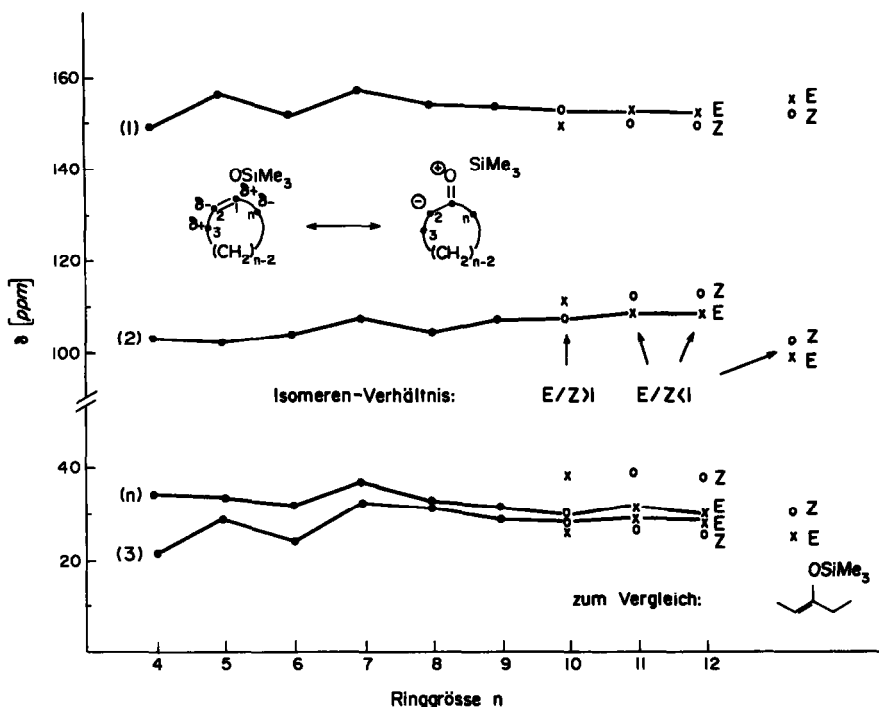


Abb. 1. ¹³C-NMR-Daten der 1-Trimethylsilyloxycycloalkene 1 in Abhängigkeit von der Ringgröße.

tieferem Feld (ca. 3 ppm) verschoben wird. Gleichzeitig erfahren die α -CH₂-Gruppen beim Übergang vom E-zum Z-Isomeren eine Hochfeld-(C₃) bzw. Tieffeldverschiebung (C_n) (siehe Tabelle 1). Eine Erklärung für diesen Sachverhalt lässt sich aus der geringen Beteiligung der mesomeren Grenzformel 1' ableiten. Man kann davon ausgehen, dass im Z-Isomeren durch sterische Wechselwirkung der Trimethylsilyloxygruppe mit der benachbarten CH₂-Gruppe der Anteil der Grenzformel 1' im Vergleich zum E-Isomeren zurückgedrängt wird (höhere Beteiligung der *gauche* Konformation).⁶ Die entgegengesetzte Verschiebung der Signale für die α -ständigen CH₂-Gruppen (C₃, C_n) lässt sich durch die Annahme einer alternierenden Polarität⁷ im Ringskelett erklären, die durch Zunahme der polaren Grenzformel 1' beim E-Isomeren verstärkt wird. Die relativ grosse Tieffeldverschiebung von C_n bei den Z-konfigurierten Silylenolthern geht möglicherweise zusätzlich auf die Aufhebung der intramolekularen sterischen Wechselwirkung zwischen den Doppelbindung benachbarten Methylengruppen zurück, während dies für C₃ durch die hinzukommende Wechselwirkung mit der Trimethylsilyloxygruppe offenbar kompensiert wird. Die Bestätigung der getroffenen E/Z-Zuordnung für die Verbindungen 1g-i lässt sich auch aus anderen spektroskopischen Daten (¹H-NMR, IR) ableiten. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Man beobachtet beim Übergang vom Z- zum E-Isomeren entsprechend der Hochfeldverschiebung des C₂-Atoms eine Hochfeldverschiebung des Vinyl-H-Signals. Gleichzeitig erkennt man im IR-Spektrum eine Verschiebung der C=C-Valenzschwingung für die Z-Isomeren zu höheren Wellenzahlen, die einem erhöhten Doppelbindungsanteil relativ zum E-Isomeren entspricht. Hierbei ist zu beachten, dass die von H. O. House⁵ durch ¹H-NMR-Spektren bei den acyclischen Silylenolthern getroffene Konfigurationszuordnung sich nicht auf die

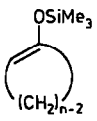

Tabelle 2. ¹H-NMR- und IR-Daten der 1-Trimethylsilyloxycycloalkene 1

Verbindung	n	¹ H-NMR: $\delta_{\text{H vinyl}}$ [ppm]		IR: $\nu_{\text{C=C}}$ [cm ⁻¹]
		(in CCl ₄)	(in C ₆ D ₆)	
1a	4	4.52	-	1615-40
	5	4.49	-	1640-55
	6	4.71	-	1666
	7	4.93	-	1658
	8	4.67	-	1660
1g	9	4.62	-	1663
	10 (E)	4.49	-	1660
1h	11 (E)	4.43	4.55	-
	(Z)	4.58	4.63	1668
1i	12 (E)	4.40	4.50	1656
	(Z)	4.47	4.53	1670
1j	(E)	-	4.63	(1665)
	(Z)	-	4.53	1676

cyclischen Derivate übertragen lässt (siehe Verbindung 2, Tabelle 1, 2). Entsprechende Beobachtungen sind für cyclische⁸ und acyclische⁹ Alkylenolther beschrieben. In diesem Zusammenhang sei auf eine kürzlich erschienene Arbeit¹⁰ verwiesen, bei der für das 1-i entsprechende *tert*-Butyldimethylsilyloxycyclododecen eine umgekehrte E/Z-Zuordnung angegeben wird, wobei lediglich ¹H-NMR-Daten als Kriterium herangezogen werden, und die Zuordnung in Analogie zu den acyclischen Derivaten getroffen wurde.

In der Tabelle 3 sind die $\Delta\delta$ -Werte ($\delta_{\text{C}_1} - \delta_{\text{C}_2}$) sowie die ¹³C-H-Kopplungskonstanten für das C₂-Atom zus-

Tabelle 3. ^{13}C -NMR-Daten der 1-Trimethylsilyloxy-cycloalkene 1

		(Kopplungskonstanten [Hz] , Differenz der chemischen Verschiebungen)			
		$^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$	$^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$	$\Delta\delta_{\text{C}_1, \text{C}_2}$	$\Delta\delta_{\text{C}_2-\text{C}_1}$
		(Cycloalken)		(Cycloalken)	
1a	n = 4	171.2	170	46.33	- 35.0
1b	5	162.3	161.6	53.87	- 29.4
1c	6	151.8	158.4	47.34	- 24.1
1d	7	149.1	156.2	48.96	- 25.2
1e	8	147.7	156.0	48.56	- 25.8
1f	9	149.0		46.30	
1g	10 (E)	149.4		44.10	
	(Z)	-		38.88	
1h	11 (E)	149.0		42.29	
	(Z)	152.6		38.91	
1i	12 (E)	150.4		43.42	- 22.4
	(Z)	153.6		38.28	
		(E)	150.4	$\Delta\delta_{\text{C}_3, \text{C}_2}$: 54.06	
		(Z)	153.9	52.13	

ammen mit bekannten Kopplungskonstanten¹¹ für die unsubstituierten Cycloalkene aufgeführt.

Die ^{13}C -H-Kopplungskonstanten zeigen ebenfalls einen signifikanten Unterschied für das Z- bzw. E-Isomere (s. Tabelle 3). Beim Vergleich mit den ^{13}C -H-Kopplungskonstanten der unsubstituierten Cycloalkene fällt auf, dass nur bei den Silylenolethern 1a und 1b (n = 4 bzw. 5) Übereinstimmung besteht, während bei Silylenolethern n \geq 6 etwa um 7 Hz kleinere Werte gemessen werden. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund könnte in der unterschiedlichen Bevorzugung von s-cis, s-trans bzw. gauche-Konformationen zu sehen sein.

Die Differenz der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) der olefinischen C-Atome zeigt eine starke Polarisierung im Sinne der Grenzform 1' an. Die Grösse der Aufspaltung nimmt mit zunehmender Ringgrösse bzw. beim Übergang vom E- zum Z-Isomeren ab. Diese Abnahme von $\Delta\delta$ mit der Ringgrösse lässt sich wie die Abhängigkeit von E- und Z-Form (s. o.) auf eine starke Verdrehung des Silyloxyrestes zurückführen.

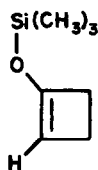
Geht man davon aus, dass die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen Silylenolether und dem unsubstituierten Cycloalken (siehe Tabelle 3) ($\Delta\delta_{\text{C}_2-\text{C}_1}$ (Cycloalken)) ein Mass für die elektronische Veränderung der Umgebung des C-2-Atoms gegenüber dem Cycloalken ist, so lässt sich abschätzen ($1e \cong 220$ ppm),^{7,12} dass etwa 10% Elektronenüberschuss an diesem C-Atom vorhanden ist. Im übrigen ordnet sich diese Verbindungsklasse gut in die folgende Reihe von Cycloalkenderivaten mit zunehmender Elektronendonorfähigkeit des Substituenten ein.¹³

EXPERIMENTELLER TEIL

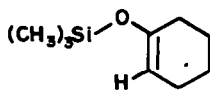
Herstellung der Silylenolether (siehe Lit.⁵). NMR-Gerät: Varian XL 100/12, 8 K Datenspeicher Aufnahmebedingungen: Raumtemp., C_6D_6 als Lösungsmittel, da sich Silylenolether in CDCl_3 zersetzen bzw. E/Z-Isomerisierung eingehen, TMS als interner Standard.

LITERATUR

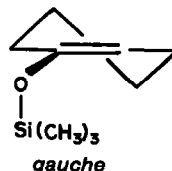
¹J. K. Rasmussen, *Synthesis*, 91 (1977); E. W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.* 7, 15 (1978).



s-trans



s-cis



gauche



X = CN < COCH₃ < NO₂ < H < Cl < CH₃ < OAc < OSiMe₃ < OCH₃ < N(CH₃)₂ < $\overset{\ominus}{\text{N}}(\text{CH}_3)$ < $\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{N}(\text{CH}_3)$

$\Delta\delta = 18 \quad +13 \quad +10 \quad 0 \quad -3 \quad -5 \quad -14 \quad -24 \quad -29 \quad -28 \quad -52 \quad -58 \text{ ppm}$

- ²E. Friedrich, Teil der Dissertation, Univ. Giessen 1979; vorläufige Mitteilung: E. Friedrich und W. Lutz, *Angew. Chem.* **89**, 426 (1977).
- ³E. Friedrich und W. Lutz, *Chem. Ber.* in Vorbereitung.
- ⁴H. O. House, A. V. Prabhu and W. V. Phillips, *J. Org. Chem.* **41**, 1209 (1976); K. M. Rapp, T. Burgemeister und J. Daub, *Tetrahedron Letters* 2685 (1978).
- ⁵H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall und H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **34**, 2324 (1969).
- ⁶E. Taskinen, *Tetrahedron* **34**, 425 (1978) und dort zitierte Literatur.
- ⁷F. W. Wehrli und T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, S. 27 ff., Heyden, London 1978.
- ⁸R. A. Wohl, *Synthesis*, 38 (1974); K. Schank und W. Pack, *Chem. Ber.* **102**, 1892 (1969); W. E. Parham und R. J. Sperley, *J. Org. Chem.* **32**, 926 (1967).
- ⁹H. O. House und V. Kramar, *Ibid.* **28**, 3362 (1963); W. Kirmse und M. Buschhoff, *Chem. Ber.* **100**, 1491 (1967); G. Benndorf, H. G. Hautal, R. Holm und W. Höbold, *J. Prakt. Chem.* **311**, 586 (1969).
- ¹⁰R. D. Clark und K. G. Untch, *J. Org. Chem.* **44**, 248 (1979).
- ¹¹H. Günther und G. Jikeli, *Chem. Rev.* **77**, 599 (1977); E. Breitmaier und W. Voelter, *¹³C-NMR-Spectroscopy*, S. 125 ff., Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- ¹²M. J. Loots, L. R. Weingarten und R. H. Levin, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4571 (1976).
- ¹³H.-O. Kalinowski, unveröffentlichte Messergebnisse.